Docket No.: 63979-031 PATENT

## IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of : Customer Number: 20277

Tanaka HIDEYUKI, et al. : Confirmation Number:

Serial No.: : Group Art Unit:

Filed: August 25, 2003 : Examiner:

For: NON-VOLATILE MEMORY AND THE FABRICATION METHOD THEREOF

# CLAIM OF PRIORITY AND TRANSMITTAL OF CERTIFIED PRIORITY DOCUMENT

Mail Stop CPD Commissioner for Patents P.O. Box 1450 Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

In accordance with the provisions of 35 U.S.C. 119, Applicants hereby claim the priority of:

Japanese Patent Application No. 2002-106167, filed April 9, 2002

cited in the Declaration of the present application. A certified copy is submitted herewith.

Respectfully submitted,

MCDERMOTT, WILL & EMERY

Michael F. Fogarty Registration No. 36,139

600 13<sup>th</sup> Street, N.W. Washington, DC 20005-3096 (202) 756-8000 MEF:mcw Facsimile: (202) 756-8087

Date: August 25, 2003



63979-031 HIDEYUKI et al. August 25, 2003

McDermott, WILE Emery

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 Date of Application: 2002年 4月 9日

出 願 番 号 Application Number:

特願2002-106167

[ST. 10/C]:

[JP2002-106167]

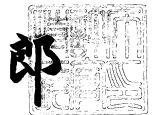
出 願 人
Applicant(s):

松下電器産業株式会社

2003年 7月10日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office





【書類名】

特許願

【整理番号】

2030240017

【提出日】

平成14年 4月 9日

【あて先】

特許庁長官殿

【国際特許分類】

G11B 9/04

G11C 11/14

H01L 27/12

【発明者】

【住所又は居所】

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式

会社内

【氏名】

田中 英行

【発明者】

【住所又は居所】

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式

会社内

【氏名】

森本 廉

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】

100097445

【弁理士】

【氏名又は名称】

岩橋 文雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100103355

【弁理士】

【氏名又は名称】 坂口 智康

【選任した代理人】

【識別番号】 100109667

【弁理士】

【氏名又は名称】 内藤 浩樹

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011305

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【包括委任状番号】 9809938

#### 【書類名】 明細書

【発明の名称】 不揮発メモリ

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】材料の電気抵抗値が可逆的に変化する記録材料と、前記記録材料に接続した電極と、前記電極間を絶縁する有機誘電体とを有し、かつ前記記録材料と前記電極が接し発熱する領域に無機誘電体を設けた不揮発メモリ。

【請求項2】材料の電気抵抗値が可逆的に変化する記録材料と、前記記録材料に接続した電極と、前記電極を通すビア孔の開いた有機誘電体とを有し、かつ前記ビア孔の内壁および前記有機誘電体表面に無機誘電体を設けた不揮発メモリ。

【請求項3】材料の電気抵抗値が可逆的に変化する記録材料と、前記記録材料に接続した電極と、前記電極を通すビア孔の開いた有機誘電体とを有し、かつ前記記録材料に接近するに従い前記ビア孔の内径を狭める無機誘電体を設けた不揮発メモリ。

【請求項4】ビア孔のアスペクト比(有機誘電体の孔の高さ/有機誘電体の孔の直径)が10未満である請求項2記載の不揮発メモリ。

【請求項5】ビア孔のアスペクト比(有機誘電体の孔の高さ/有機誘電体の孔の直径)が10以上である請求項3記載の不揮発メモリ。

【請求項6】基板面上のビア孔の位置がランダムである請求項2または3記載の不揮発メモリ。

【請求項7】請求項2から6のいずれかに記載の不揮発メモリを製造する方法であって、ビア孔の開いた基板に無機誘電体をスパッタ法により堆積し、堆積した前記無機誘電体で前記ビア孔が閉じる前で堆積を終了する工程と、スパッタ装置から前記基板を取り出して前記無機誘電体を堆積させた面側から前記ビア孔内にガスを通過させる工程を有し、前記ビア内部に取り残されビア孔を塞ぐ無機誘電体物質を取り除くことを特徴とする不揮発メモリの製造方法。

【請求項8】ビア孔の開いた基板に無機誘電体をスパッタ法により堆積する工程において、スパッタ装置のサセプタと基板の間に隙間を設けることを特徴とする請求項7記載の不揮発メモリの製造方法。

【請求項9】請求項2から6のいずれかに記載の不揮発メモリを製造する方法

であって、ビア孔に電極金属を電気メッキ法で堆積する工程において、メッキ液 内にイオンとして溶けている金属イオンを、記録材料の表面に堆積させることを 特徴とする不揮発メモリの製造方法。

【請求項10】記録材料に接続された両極の電極の一方がメモリセル間で共有され、この共有されている片面側に弾性体を有し、共有した電極への電気的コンタクトを取るための領域が設けられた請求項2から6のいずれかに記載の不揮発メモリ。

【請求項11】平板弾性体の両面に、電極に接続された記録材料を設けた請求 項2から6のいずれかに記載の不揮発メモリ。

【請求項12】マトリックス状に配置されアドレスを指定するトランジスタに接続された電極群と、対面する物体に電極群を押さえつける機構系を有し、電極群を押さえつける事により記録材料に接続された電極への電気的コンタクトを取る請求項10または11記載の不揮発メモリ。

【請求項13】マトリックス状に配置されアドレスを指定するトランジスタに接続された電極群と、対面する物体に電極群を押さえつける機構系と、請求項10または11記載の不揮発メモリと、を有する情報記録装置。

【請求項14】導電性探針先端と、記録材料に接続された電極との電気的コンタクトを取る請求項1から6のいずれかに記載の不揮発メモリ。

【請求項15】導電性探針と、請求項1から6のいずれかに記載の不揮発メモリと、前記導電性探針と前記不揮発メモリの相対位置を制御する駆動機構を有する情報記録装置。

【請求項16】複数枚が束ねられたフィルム状表示装置のページごとに装着された請求項1から6、10、11のいずれかに記載の不揮発メモリ。

【請求項17】マトリックス状に配置されアドレスを指定するトランジスタに接続された電極群と、対面する物体に電極群を押さえつける機構系と、請求項10または11記載の不揮発メモリと、を有する情報再生装置。

【請求項18】導電性探針と、請求項1から6のいずれかに記載の不揮発メモリと、前記導電性探針と前記不揮発メモリの相対位置を制御する駆動機構を有する情報再生装置。

## 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は記憶の保持に電源を要しない不揮発メモリに関する。

[0002]

【従来の技術】

従来、不揮発メモリは、例えば特表2001-502848号公報に記載されたものが知られている。以下に、図面を用いて従来の技術を説明する。

[0003]

図15は従来の不揮発メモリの断面構造を示しており、有機誘電体151、相変化材料152、電極A153、電極B154、電極C155から構成されている。相変化材料はアモルファス状態と結晶状態を可逆的に相転移する物質で、アモルファス状態は高抵抗、結晶状態は低抵抗という特徴を有する。電極A153、電極B154、電極C155を用いて、有機誘電体151で電気的に分離し配列したあるアドレスの相変化材料152に通電し、発生するジュール熱の作用により、相変化材料152の結晶性を制御し、抵抗値を変化させる。書込みは相変化材料152をアモルファス状態から結晶状態に変化させることにより行い、それに応じて抵抗値が高抵抗から低抵抗に変化する。消去はこの逆に結晶状態からアモルファス状態で変化させて行い、抵抗値が低抵抗から高抵抗に変化する。読み出しは、相変化材料152の抵抗値を同電極で検出することにより行う。

[0004]

不揮発メモリ内の記憶は電源の有無に関わらない永久的なものなので、以後、 不揮発メモリに情報を「書き込む」ことは「記録する」と同意であり、かつ「記憶する」とも同意に用いることにする。

[0005]

有機誘電体151を用いているため、熱伝導率が比較的大きい $SiO_2$ などの無機誘電体を用いた場合に比べ、少ない電力で書込み・消去が可能となることや、安価である、軽量である、基板を曲げることができる等の特徴を有する。

[0006]

## 【発明が解決しようとする課題】

不揮発メモリにおいては、記録・消去の反復回数の増大が要求されている。

## [0007]

図15に示した従来例のようにメモリセルの絶縁分離に有機誘電体を用いた場合は、この反復回数は $10^4$ 回程度に留まっており、更なる増大が望まれる。

## [0008]

従来技術として説明した不揮発メモリにおいて記録・消去の反復回数が少ない主な原因は、有機誘電体の耐熱温度が相変化材料の融点より低いことにある。瞬間的ではあるが、相変化材料と電極接点の発熱部において、データ消去時に相変化材料は融点以上に加熱される。相変化材料として一般的なGe2Sb2Te5では融点が600℃以上である。有機誘電体の中でも耐熱性に優れているポリイミドであっても、瞬間的に耐えうる温度は500℃程度であり、相変化材料の融点以下でしかない。記録・消去を繰り返すうちに、相変化材料の発熱部に接する有機誘電体は分解し、相変化材料および電極の電気的特性・機械的安定度を劣化させてしまう。

## [0009]

本発明は、メモリセルの絶縁分離に有機誘電体を用いた場合の、記録・消去の 反復回数の増大化を目的とする。

## $[0\ 0\ 1\ 0]$

#### 【課題を解決するための手段】

この課題を解決するために本発明は、相変化材料と電極が接触する発熱部において、メモリセルの絶縁分離に用いられる有機誘電体に、この発熱部が直接に接触しないように、発熱部と有機誘電体の間にSiO2などの薄い無機誘電体を挟むように構成したものである。

#### $[0\ 0\ 1\ 1]$

挟んだ無機誘電体は薄いので、有機誘電体を用いていることによる特徴はその まま保持される。

#### [0012]

これにより、発熱に伴う相変化材料と電極の接点の劣化が抑制され、記録・消

去の反復回数が増大する。

#### [0013]

#### 【発明の実施の形態】

第一の発明に係る不揮発メモリは、材料の電気抵抗値が可逆的に変化する記録材料と、記録材料に接続した電極と、電極間を絶縁する有機誘電体とを有し、かつ記録材料と電極が接し発熱する領域に無機誘電体を設けた不揮発メモリとしたものであり、発熱部に有機誘電体を直接接触させず、熱による有機材料の分解及び分解物質による記録材料と電極の電気特性劣化を防止するという作用効果を奏する。

#### [0014]

第二の発明に係る不揮発メモリは、材料の電気抵抗値が可逆的に変化する記録材料と、記録材料に接続した電極と、電極を通すビア孔の開いた有機誘電体とを有し、かつビア孔の内壁および有機誘電体表面に無機誘電体を設けた不揮発メモリとしたものであり、発熱部に有機誘電体を直接接触させず、熱による有機材料の分解及び分解物質による記録材料と電極の電気特性劣化を防止するという作用効果を奏する。

## [0015]

第三の発明に係る不揮発メモリは、材料の電気抵抗値が可逆的に変化する記録 材料と、記録材料に接続した電極と、電極を通すビア孔の開いた有機誘電体とを 有し、かつ記録材料に接近するに従いビア孔の内径を狭める無機誘電体を設けた 不揮発メモリとしたものであり、記録材料に流す電流密度を上昇させ、少ない電 流値で記録材料の温度を上昇させるという作用効果を奏する。

#### [0016]

第四の発明に係る不揮発メモリは、第二の発明に係る不揮発メモリにおいて、 ビア孔のアスペクト比(有機誘電体の孔の高さ/有機誘電体の孔の直径)が10 未満であることとしたものであり、ビア孔の内壁に一様な厚さで無機誘電体を付 着させ、有機誘電体の熱的保護を高めるという作用効果を奏する。

#### $[0\ 0\ 1\ 7]$

第五の発明に係る不揮発メモリは、第三の発明に係る不揮発メモリにおいて、

ビア孔のアスペクト比(有機誘電体の孔の高さ/有機誘電体の孔の直径)が10 以上であることとしたものであり、ビア孔の入り口近傍に無機誘電体を付着させ、ビア孔入り口の内径を狭め、記録材料に流す電流密度を上昇させるという作用効果を奏する。

#### [0018]

第六の発明に係る不揮発メモリは、第二・第三の発明に係る不揮発メモリにおいて、基板面上のビア孔の位置がランダムであることとしたものであり、イオントラックエッチング法により、リソグラフィー法では作製困難な微細なビア孔を 形成できるという作用効果を奏する。

## [0019]

第七の発明である不揮発メモリの製造方法は、第二~第六の発明に係る不揮発メモリを製造する方法であって、ビア孔の開いた基板に無機誘電体をスパッタ法により堆積し、堆積した無機誘電体でビア孔が閉じる前で堆積を終了する工程と、スパッタ装置から基板を取り出して無機誘電体を堆積させた面側からビア孔内にガスを通過させる工程を有し、ビア内部に取り残さビア孔を塞ぐ無機誘電体物質を取り除くことを特徴とするものであり、無機誘電体でビア孔が塞がり内部に電極をメッキできなくなることを防ぐという作用効果を奏する。

### [0020]

第八の発明に係る不揮発メモリの製造方法は、第二~第六の発明に係る不揮発メモリを製造する方法であって、ビア孔の開いた基板に無機誘電体をスパッタ法により堆積する工程において、スパッタ装置のサセプタと基板の間に隙間を設けることを特徴とするものであり、無機誘電体でビア孔が塞がり内部に電極をメッキできなくなることを防ぐという作用効果を奏する。

## [0021]

第九の発明に係る不揮発メモリの製造方法は、第二~第六の発明に係る不揮発メモリを製造する方法であって、ビア孔に電極金属を電気メッキ法で堆積する工程において、メッキ液内にイオンとして溶けている金属イオンを、記録材料の表面に堆積させることを特徴とするものであり、記録材料とビア孔の電極接点面積のばらつきを押えるという作用効果を奏する。

## [0022]

第十の発明に係る不揮発メモリは、第二~第六の発明に係る不揮発メモリにおいて、記録材料に接続された両極の電極の一方がメモリセル間で共有され、この共有されている片面側に弾性体を有し、共有した電極への電気的コンタクトを取るための領域が設けられたものであり、不揮発メモリに対向して位置する、メモリセルのアドレスを指定するための電極群すべてと記録材料に接続された電極群すべてが電気的に接続されるように、記録材料を有する基板を変形させるという作用効果を奏する。

## [0023]

第十一の発明に係る不揮発メモリは、第二~第六の発明に係る不揮発メモリに おいて、平板弾性体の両面に、電極に接続された記録材料を設けたものであり、 不揮発メモリのセル数を平板弾性体の片面のみの場合の2倍にし、記憶容量を増 大させるという作用効果を奏する。

## [0024]

第十二の発明に係る不揮発メモリは、第十~第十一の発明に係る不揮発メモリにおいて、マトリックス状に配置されアドレスを指定するトランジスタに接続された電極群と、対面する物体に電極群を押さえつける機構系を有し、電極群を押さえつけることにより記録材料に接続された電極への電気的コンタクトを取るものあり、任意のアドレスに対応するメモリセルに対し、機械的動作を伴うことなく書込み・消去・読み出しを行うという作用効果を奏する。

#### [0025]

第十三の発明である情報記録装置、情報再生装置は、マトリックス状に配置されアドレスを指定するトランジスタに接続された電極群と、対面する物体に電極群を押さえつける機構系と、第十または第十一の発明に係る不揮発メモリを有する情報記録装置もしくは情報再生装置としたものであり、機械的動作を伴うことなく書込み・消去・読み出しを行う情報記録装置および情報再生装置を提供するという作用効果を奏する。

#### [0026]

第十四の発明である不揮発メモリは、第一~第六の発明に係る不揮発メモリに

おいて、導電性探針先端と、記録材料に接続された電極との電気的コンタクトを 取ることとしたものであり、記録材料を堆積した基板と探針間の相対運動により 、記録材料に接続された任意の位置の電極に探針を移動させ、書込み・消去・読 み出しを行うべきメモリセルを選択することにより、メモリセル選択トランジス タを設ける必要が無いという作用効果を奏する。

## [0027]

第十五の発明である情報記録装置、情報再生装置は、導電性探針と、第一〜第 六の発明に係る不揮発メモリのいずれかと、導電性探針と不揮発メモリの相対位 置を制御する駆動機構を有する情報記録装置もしくは情報再生装置としたもので あり、記録材料を堆積した基板と探針間の相対運動により、メモリセル選択トラ ンジスタを設けずして、記録材料に接続された任意の位置の電極に探針を移動さ せ、書込み・消去・読み出しを行う情報記録装置および情報再生装置を提供する という作用効果を奏する。

## [0028]

第十六の発明である不揮発メモリは、第一~第六、第十、第十一の発明に係る 不揮発メモリにおいて、複数枚が束ねられたフィルム状表示装置のページごとに 装着された構造としたものであり、表示に関連した情報をパソコンなどで利用し やすいデジタルデータで提供する作用効果を奏する。

#### [0029]

次に、本発明の具体例を説明する。

#### [0030]

(実施例1)

図1から図8を用いて実施例1を説明する。

#### [0031]

図1は本発明の一実施形態に係る不揮発メモリの構造を示しており、図1にお いて、有機誘電体11は、基板として各電極を保持する支持体の作用を行うもの で、絶縁性ポリマーから構成されている。記録材料12は、情報を記録もしくは 記憶する作用を行うもので、相変化材料から構成されている。電極A13は、記 録材料12に電力を供給する作用を行うもので、金属から構成されている。電極

B14は、記録材料12との接続界面もしくは電極B14自身でのジュール発熱により記録材料12へ熱を供給する作用を行うもので、金属から構成されている。電極C15は、電極B14に電力を供給する作用を行うもので、金属から構成されている。無機誘電体16は、発熱部から有機誘電体11を保護する作用を行うもので、発熱時の記録材料12に対し、不活性な絶縁体から構成されている。

## [0032]

不揮発メモリを形成する有機誘電体基板に、無機誘電体の保護層を設ける構造については、図1とは異なるものも実施可能である。その一例として、本発明の別の実施形態に係る不揮発メモリの構造を図2に示す。

#### [0033]

図2において、有機誘電体21は、基板として各電極を保持する支持体の作用を行うもので、絶縁性ポリマーから構成されている。記録材料22は、情報を記録もしくは記憶する作用を行うもので、相変化材料から構成されている。電極A23は、記録材料22に電力を供給する作用を行うもので、金属から構成されている。電極B24は、記録材料22との接続界面もしくは電極B自身でのジュール発熱により記録材料22へ熱を供給する作用を行うもので、金属から構成されている。電極C25は、電極B24に電力を供給する作用を行うもので、金属から構成されている。無機誘電体26は、発熱部から有機誘電体21を保護する作用を行うもので、発熱時の記録材料22に対し、不活性な絶縁体から構成されている。

### [0034]

図1と異なる個所は、メモリセルを指定する電極A23と電極B24が基板面内に等間隔で配置され、メモリセルあたり必ず電極Aと電極Bが1つ存在する点である。この点により、図2の構造は、図1の構造に比べ、個々のメモリセルの抵抗値のばらつきが低減される点で有利である。

#### [0035]

本発明の更に別の実施形態に係る不揮発メモリの構造を図3に示す。

#### [0036]

図3において、有機誘電体31は、基板として各電極を保持する支持体の作用

を行うもので、絶縁性ポリマーから構成されている。記録材料32は、情報を記録もしくは記憶する作用を行うもので、相変化材料から構成されている。電極A33は、記録材料32に電力を供給する作用を行うもので、金属から構成されている。電極B34は、記録材料32との接続界面もしくは電極B自身でのジュール発熱により記録材料32へ熱を供給する作用を行うもので、金属から構成されている。電極C35は、電極B34に電力を供給する作用を行うもので、金属から構成されている。無機誘電体36は、発熱部から有機誘電体31を保護する作用を行うもので、発熱時の記録材料32に対し、不活性な絶縁体から構成されている。

### [0037]

図1と異なる個所は、記録材料32が電極A33とともにメモリセルごとに分離されている点である。この点により、図3の構造は、図1の構造に比べ、メモリセル間の絶縁性が高められている点で有利である。

#### [0038]

以上で説明した図1から図3に記載した不揮発メモリ構造のうち、代表して図 1の不揮発メモリ構造の作製方法を図4から図8に示す。

#### [0039]

図4は、基板として利用した有機誘電体フィルムの断面構造を示す。材質はポリカーボネートで厚さは6μmである。薄いポリマーであるため、容易く曲げることが可能である。直径100nmのビア孔41が基板面42に垂直に開いており、ビア孔41の位置は基板面内にランダムに分布している。ポリカーボネート基板に高エネルギーのイオンを基板面に垂直に照射し、イオントラックを形成後、基板をエッチング液に漬けることにより、イオントラックを選択的にエッチングし、ビア孔41を形成した。ビア孔41の位置はランダムであるが、リソグラフィー技術を用いていないため、100nmの微細な孔でも安価に形成可能である。

#### [0040]

この基板をスパッタ装置に導入し、無機誘電体を堆積させた工程を図5に示す。スパッタ装置のサセプタ51に基板をセットし、無機誘電体52としてSiO

## [0041]

堆積物の形状は、ビア孔41のアスペクト比(有機誘電体の孔の高さ/有機誘電体の孔の直径)によって大きく左右された。

## [0042]

本実施例のように、アスペクト比が(1よりはるかに大きい)10以上ある系では、ビア孔41の入り口近傍に無機誘電体52が付着し、図5に示すように、ビア孔41入り口の内径を狭める構造となった。この構造は、記録材料に流す電流密度を上昇させるという有利な作用を有する。

## [0043]

ビア孔41のアスペクト比が10より十分小さい系で無機誘電体材料を堆積した場合は、アスペクト比が10以上ある系で得られたような電流狭窄構造は得られないが、ビア孔41の内壁に一様な厚さで無機誘電体が付着し、有機誘電体の熱的保護が高まるという有利な作用効果を奏する。

#### [0044]

また、堆積物の形状には、次のような特徴もあった。

#### [0045]

## [0046]

そこで、 $SiO_2$ 堆積後、サセプタ51から基板を外し、基板の $SiO_2$ 堆積面側から反対面に向けてガスを流す工程を施した。結果、ビア孔内の残留物53は、このガス流によって取り除かれた。

#### [0047]

更に、基板に記録材料および電極材料などを堆積するに当たり、この手法では

一旦基板をスパッタ装置から取り出し、再度基板をスパッタ装置に導入するという手間がかかる。この点を改良した、無機誘電体の堆積工程の説明図を図6に示す。

## [0048]

基板はサセプタに直接触れておらず、スペーサ62を用いてサセプタ61と基板63の間に隙間が設けられている。この状態で $SiO_2$ を堆積したところ、ビア孔を通過して堆積した $SiO_2$ ・64は基板側に付着することなく、サセプタ面にのみ存在した。従って、 $SiO_2$ の堆積後に基板を装置から取り出す必要は無く、連続して次の材料の堆積を実行できた。

## [0049]

図7は、有機誘電体フィルム上に無機誘電体と記録材料と電極をスパッタ法により堆積した構造を示す。 $SiO_2$ の上に記録材料71、続いて電極材料72を形成した。記録材料は $Ge_2Sb_2Te_5$ である。組成を変えた $GeSb_2Te_4$ であれば融点はやや低くなり有利である。電極材料はAuである。 $SiO_2$ によって50nmまで狭められたビア孔は、記録材料71で埋まっている。

## [0050]

ビア孔に埋め込む電極は、遠隔スパッタ法もしくは、電気メッキ法によって形成した。

#### $[0\ 0\ 5\ 1]$

図8は電気メッキ法による電極形成工程の説明図を示す。

#### [0052]

メッキする金属はRh、Ru、Pt、Au、Cuなどが好ましく、特に、CuなどのULSIの多層配線に用いられる材料は安価で入手しやすい。これらの金属正イオンを酸性溶液中に溶かし込んだメッキ液81に、Auなどのメッキ液に不溶性の金属を正極82、基板のビア孔内にその表面を露出している記録材料面を負極になるよう電源を接続し、負極面に電気メッキを実施した。メッキによりメッキ金属83がビア孔を埋めてゆき、メッキ金属で完全に埋まる時点でメッキを終了した。メッキ時間とメッキ量の関係を事前に測定し、ビア内部が埋まる時間を推定してメッキ時間は決定した。なお、メッキ量によりメッキ面が変色する

ことを利用して、メッキ時間を決定してもかまわない。ビア内部がメッキ金属で埋まる直前は、メッキ面は可視領域で黒く見えるが、ビア内部がメッキ金属で埋まり、基板面方向にメッキ面が広がるとメッキ面が黒から白に変色する特徴を有しており、メッキ面が白くなる直前でメッキを停止すればよい。また、このメッキ面の変色に対応して、メッキを定電圧で行えばその電流値、定電流で行えばその電圧値の時間変化にキンクが発生することもメッキ停止のタイミングを知るよい手段になる。

## [0053]

本実施例では、上述のビア孔に電極金属を電気メッキ法で堆積する工程において、メッキ液内にイオンとして溶けている金属イオンを、記録材料の表面に堆積させたが、この方法とは異なる方法でも記録材料とビア電極の電気的コンタクトの形成を試みた。

## [0054]

まず、ビア電極をメッキ法で形成した。続いて記録材料をスパッタ法でビア電極の上に堆積させた。記録材料とビア電極の接点面積は均一であるほうが望ましい。そこで、両者の方法を、記録材料とビア孔の電極接点面積のばらつきを押える観点から比較したところ、前者の手法が優れていることが判明した。

## [0055]

以上のメッキ工程終了後、図1記載の電極15を蒸着し、メモリセルの電気特性を計測した。その結果、10の4乗回を上回る好成績を得た。本実施例による無機誘電体で保護した不揮発メモリを用いれば、書き換え回数を増大させるという効果が得られていることがわかる。

## [0056]

なお、以上の説明では、記録材料を $Ge_2Sb_2Te_5$ とした例で説明したが、電気抵抗が可逆的に変化するものであれば有機材料などその他の物質についても同様に実施可能である。

## [0057]

#### (実施例2)

実施例1に開示した不揮発メモリの電極構造は、単一のメモリセルにアクセス

するのは容易だが、任意のアドレスのメモリセルに自動でアクセスするには特別 の機構を追加する必要がある。そこで、図 9 から図 1 3 を用いて、不揮発メモリ の各メモリセルへの書込み・消去および各メモリセルの値の読み出し方法について、その実施例を説明する。

## [0058]

まず、情報担体としての不揮発メモリの形態を説明する。図9は有機誘電体からなる基板の片面に弾性体を設けた不揮発メモリの構造を示し、図9において有機誘電体91は、基板として各電極を保持する支持体の作用を行うもので、絶縁性ポリマーから構成されている。記録材料92は、情報を記録もしくは記憶する作用を行うもので、相変化材料から構成されている。電極93は、記録材料に電力を供給する作用を行うもので、金属から構成されている。電極94は、記録材料との接続界面もしくは電極自身でのジュール発熱により記録材料へ熱を供給する作用を行うもので、金属から構成されている。無機誘電体95は、発熱部から有機誘電体を保護する作用を行うもので、発熱時の記録材料に対して不活性な絶縁体から構成されている。弾性体96は、基板に応力を印加する作用を行うもので、ゴムから構成されている。ゴムの表面には不揮発メモリの特徴(製造会社名や記録内容など)を記載可能な紙を貼っておくのも良い。本不揮発メモリの製造方法には、実施例1に記載された図4から図8の不揮発メモリの製造工程を適用した。ただし、図1に記載された電極15を着ける工程は行わず、図9の電極93の面に、弾性体96を接着した。

#### [0059]

不揮発メモリを装着した、本発明の一実施の形態による情報記録・再生装置の構造図を図10に示す。本装置の形態を以下説明する。図10において不揮発メモリ101は情報媒体として記録・再生すべき情報を担う作用を行うもので、記録材料などから構成されている。電極102は局所的に記録材料に通電する作用を行うもので、金属から構成されている。電極103はすべてのメモリセルの記録材料に電気的にコンタクトする作用を行うもので、金属から構成されている。台座104は不揮発メモリ101を押さえつける作用を行うもので、押さえつけに対して容易に曲がらない硬い材質から構成されている。ばね105は2枚の台

座104を引き付ける作用を行うもので、伸びに対して復元力のある材質から構成されている。電極106は不揮発メモリ101の電極103に電気的にコンタクトする作用を行い、金属から構成されている。電極107は不揮発メモリ101の電極102に電気的にコンタクトする作用を行い、金属から構成されている。選択トランジスタ108は電極107に現れる電気的入出力をOn-Offする作用を行い、Si等から構成されている。もちろん、選択トランジスタの替わりにp-nダイオードやショットキーダイオードを用いても良い。弾性体109は電極106と電極103を密着させる作用を行うもので、ゴムから構成されている。

#### [0060]

不揮発メモリ101の装着は、ばね105を伸ばして2枚の台座104の間隔 を開け、不揮発メモリ101を台座間に挟み、行った。装着により、不揮発メモ リ101は両面から台座に押し付けられて、電極102は電極107に、電極1 03は電極106に接続された。不揮発メモリ101の基板上の電極と台座上の 電極に隙間が生じて電気的コンタクトが取れなくなることは無かった。不揮発メ モリは変形可能な薄いポリマーを基板と用いているため、その片面に接着された ゴムに押されてポリマー基板が変形し、台座上の電極に密着するからである。不 揮発メモリ電極107にはメモリセルへの電気的接続を選択できるトランジスタ 108が付いており、指定したアドレスの電極107をon状態にし、接続され たメモリセルにアクセスした。データの読み出しは、選択したメモリセル内の記 録材料の有する抵抗値を計測し、行った。データの書き込みは、選択したメモリ セルに電力を供給し、メモリセル内の記録材料を発熱させ、アモルファス状態で ある高抵抗から結晶状態である低抵抗に変化させた。データの消去は、選択した メモリセルに電力を供給し、メモリセル内の記録材料を発熱させた後急冷するこ とにより、結晶状態である低抵抗からアモルファス状態である高抵抗に変化させ た。

#### [0061]

なお、以上の説明では、情報担体に弾性体を設けた例で説明したが、台座に弾性体を設ける構造についても同様に実施可能である。

## [0062]

メモリ容量の増大に対する要求に答えるために考案した、本発明の一実施の形態による情報担体としての不揮発メモリの構造図を図11に示す。図11において不揮発メモリ111は、データを記録または保持する作用を行うもので、図1に示した不揮発メモリとほぼ同構造であり、図1の電極15を作製しない点のみが異なる。弾性体112は、2枚の不揮発メモリ111を接合するとともに装着する電極群に不揮発メモリ111を密着させる作用を行うもので、ゴムから構成されている。電極113は、記録材料に電気的にコンタクトする作用を行うもので、金属から構成されている。2枚の不揮発メモリを張り合わせることにより、図9に示す不揮発メモリの2倍の容量が得られた。

#### [0063]

図12に、図11の不揮発メモリを装着した本発明の一実施の形態による情報記録・再生装置の構造図を示す。装着方法を以下に述べる。装着する前は、台座122は、ばね123によって互いに引き寄せられているが、2つの台座122を引き離し、不揮発メモリ121をその間に挟んだ。ばね123の復元力で2枚の台座で押さえ込まれた不揮発メモリの電極は、台座に設けられた電極群124と弾性体125によって支えられた電極126にコンタクトした。弾性体125および不揮発メモリ内に設けられた弾性体により不揮発メモリが台座によく押さえつけられるため、不揮発メモリと台座の電極間には隙間は生じない。電極群124の選択トランジスタによってその入出力をon・offし、不揮発メモリの任意のアドレスにデータを読み書きした。

#### [0064]

選択トランジスタを有する電極群の作製には、高価な半導体製造設備を必要とするが、選択トランジスタを設けることなく、情報担体に情報を記録・再生することも行った。以下に導電性探針と情報担体との相対運動により情報を記録・再生した実施例を説明する。

#### [0065]

図13に、本発明の一実施の形態による情報記録・再生装置の構造を示す。情報担体である記録材料を堆積した基板131と探針132の間の相対運動により

、記録材料に接続された任意の位置の電極に探針を移動させ、書込み・消去・読み出しを行った。まず移動機構133により探針を情報担体表面と接触しない程度に接近させ、情報担体表面に平行に探針を目的のデータ格納場所まで移動した。目的位置で探針を情報担体表面と接触させ、データの書込み・消去・読み出しを行った。データの書込み・消去・読み出しの終了後、探針を基板131表面と接触しない程度に離した。

## [0066]

なお、以上の説明では探針に移動機構を設けたが、探針は固定し、情報担体を保持する台座に回転も含む移動機構を設けてもかまわないし、探針と情報担体を保持する台座共に移動機構を設けてもかまわない。

## [0067]

なお、以上の説明では探針を1つ設けたが、独立に制御可能な複数の探針を設けてもかまわない。

#### [0068]

以上、本実施例による不揮発メモリと情報記録再生装置を用いれば、実施例1 で開示した無機誘電体保護層の導入により、書き換え回数が増大する効果ととも に、不揮発メモリの電極が情報記録再生装置に電気的にコンタクトする構造となっており、不揮発メモリの各メモリセルへの書込み・消去および各メモリセルの 値の読み出しが容易になるという効果が得られていることがわかる。

#### [0069]

(実施例3)

図14を用いて、不揮発メモリの利用方法に関する実施例を説明する。

#### [0070]

図14は、本発明の一実施の形態による複数枚束ねられたフィルム状表示装置に装着された不揮発メモリの構造を示す。図14においてフィルム状表示装置141は情報を文字や図、写真、絵などをページごとに提供する作用を行うもので、電子表示回路が形成されたフィルムから構成されている。不揮発メモリ142は、表示内容、もしくは表示内容を補足するデジタルデータを提供する作用を行うもので、実施例1もしくは実施例2で開示した、ポリマーフィルム基板と記録

材料などから構成されている。不揮発メモリの基板が紙と同等に曲げることが可能なため、表示装置のページを捲る際、違和感が無いという有利な機能も有する。不揮発メモリは表示装置から取り外し、情報再生装置に装着し、不揮発メモリに記録されている内容、もしくは表示内容を補足するデジタルデータをコンピュータに取り込んで利用した。

## [0071]

本実施例による不揮発メモリを用いれば、実施例1もしくは実施例2で開示した無機誘電体保護層により、表示装置の書き換え回数が増大する効果とともに、表示装置に関連した情報をパソコンなどで利用しやすいデジタルデータで提供するという効果も得られていることがわかる。

#### [0072]

## 【発明の効果】

以上のように本発明によれば、発熱部と有機誘電体の間に有機誘電体より耐熱 温度の高い無機誘電体を挟んだ構成により、発熱に伴う相変化材料と電極の接点 の劣化が抑制され、記録・消去の反復回数が増大するという有利な効果が得られ る。

## 【図面の簡単な説明】

#### 図1

本発明の一実施の形態による不揮発メモリの構造図

#### 図2

本発明の一実施の形態による不揮発メモリの構造図

#### 図3】

本発明の一実施の形態による不揮発メモリの構造図

#### 【図4】

有機誘電体フィルムの断面構造図

#### 【図5】

無機誘電体の堆積工程の説明図

#### 【図6】

無機誘電体の堆積工程の説明図

## 【図7】

有機誘電体フィルム上に無機誘電体と記録材料と電極をスパッタ法により堆積 した構造図

## 【図8】

電気メッキ法による電極形成工程の説明図

## 【図9】

本発明の一実施の形態による情報担体としての不揮発メモリの構造図

## 【図10】

本発明の一実施の形態による情報記録・再生装置の構造図

## 【図11】

本発明の一実施の形態による情報担体としての不揮発メモリの構造図

## 【図12】

本発明の一実施の形態による情報記録・再生装置の構造図

## 【図13】

本発明の一実施の形態による情報記録・再生装置の構造図

## 【図14】

本発明の一実施の形態による複数枚束ねられたフィルム状表示装置に装着された不揮発メモリの構造を示す図

#### 【図15】

従来の不揮発メモリの構造図

#### 【符号の説明】

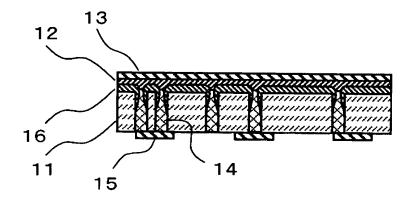
- 11 有機誘電体
- 12 記録材料
- 13 電極A
- 14 電極B
- 15 電極C
- 16 無機誘電体
- 21 有機誘電体
- 22 記録材料

- 23 電極A
- 24 電極B
- 25 電極C
- 26 無機誘電体
- 31 有機誘電体
- 32 記録材料
- 33 電極A
- 3 4 電極B
- 35 電極C
- 36 無機誘電体
- 41 ビア孔
- 4 2 基板面
- 51 サセプタ
- 52 無機誘電体
- 5 3 残留物
- 61 サセプタ
- 62 スペーサ
- 63 基板
- 6 4 ビア孔を通過して堆積した S i O<sub>2</sub>
- 71 記録材料
- 72 電極材料
- 81 メッキ液
- 82 正極
- 83 メッキ金属
- 91 有機誘電体
- 92 記録材料
- 93 電極
- 9 4 電極
- 95 無機誘電体

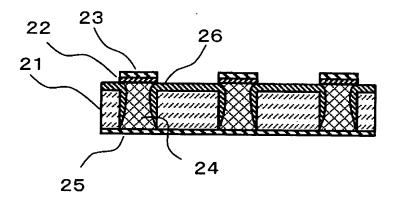
- 9 6 弹性体
- 101 不揮発メモリ
- 102 電極
- 103 電極
- 104 台座
- 105 ばね
- 106 電極
- 107 電極
- 108 選択トランジスタ
- 109 弹性体
- 111 不揮発メモリ
- 112 弾性体
- 113 電極
- 121 不揮発メモリ
- 122 台座
- 123 ばね
- 124 電極群
- 125 弾性体125
- 126 電極
- 131 基板
- 132 探針
- 133 移動機構
- 141 フィルム状表示装置
- 142 不揮発メモリ
- 151 有機誘電体
- 152 相変化材料
- 153 電極A
- 154 電極B
- 155 電極C

## 【書類名】 図面

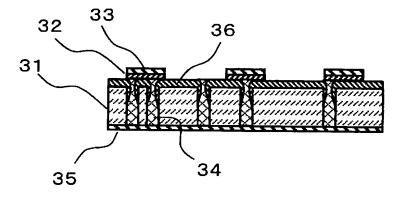
## 図1】



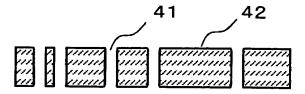
## 【図2】



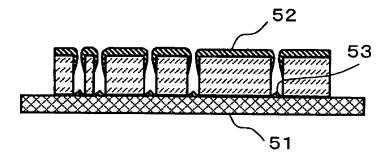
[図3]



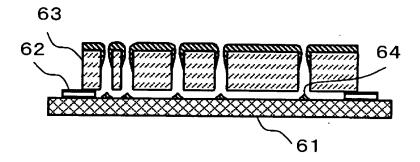
## [図4]



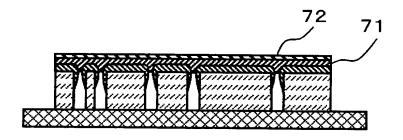
【図5】



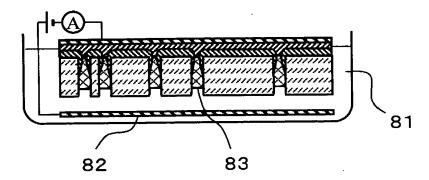
【図6】



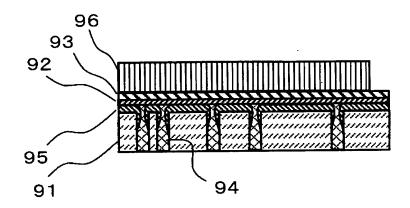
【図7】



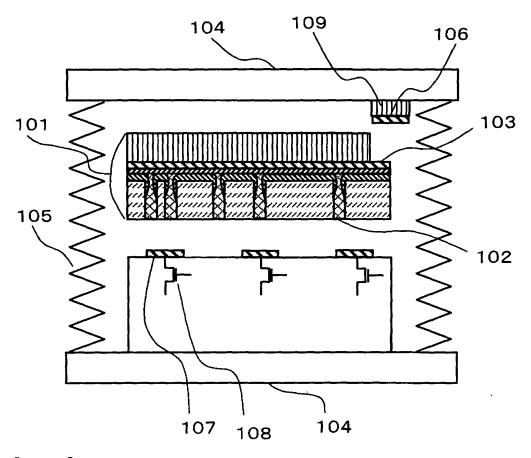




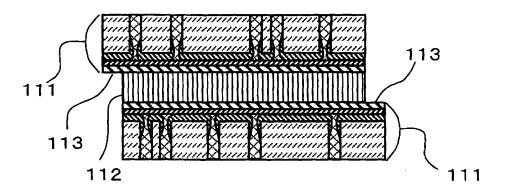
【図9】



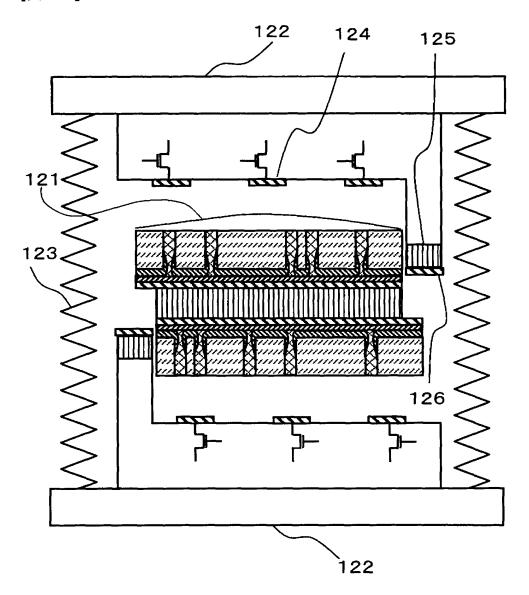
【図10】



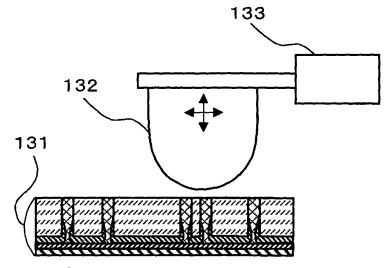
【図11】



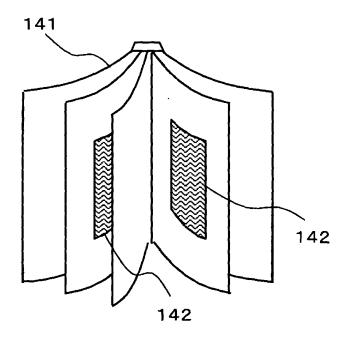
【図12】



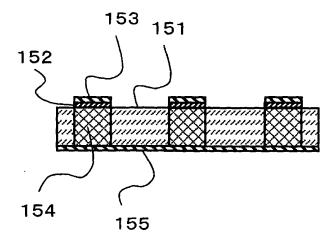
【図13】



【図14】



【図15】



## 【書類名】 要約書

## 【要約】

【課題】 各種電気機器に使用される不揮発メモリにおいて、記録・消去の反復回数を増大させることを目的とする。

【解決手段】 相変化材料12と電極14が接触する発熱部において、メモリセルの絶縁分離に用いられる有機誘電体11に発熱部が直接に接触しないように、発熱部と有機誘電体の間にSiO2などの薄い無機誘電体16を挟む。発熱に伴う相変化材料と電極の接点の劣化が抑制され、記録・消去の反復回数が増大する。

【選択図】 図1

特願2002-106167

## 出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000005821]

1. 変更年月日 [変更理由] 1990年 8月28日

新規登録

住 所

大阪府門真市大字門真1006番地

松下電器産業株式会社 氏 名